

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57212239
PUBLICATION DATE : 27-12-82

APPLICATION DATE : 23-06-81
APPLICATION NUMBER : 56095927

APPLICANT : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE;

INVENTOR : TATENO NORIAKI;

INT.CL. : C08L 7/00 B60C 1/00 C08K 5/29 C08L 9/00 // (C08L 7/00 , C08L 61/06), (C08L 9/00 , C08L 61/06)

TITLE : RUBBER COMPOSITION FOR BEAD FILLER OF TIRE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the titled composition exhibiting high dynamic modulus after vulcanization, and having excellent moldability, by compounding a solid rubber such as natural rubber, a specific liquid diene rubber, a masked polyisocyanate, and a novolac-type (modified) phenolic resin.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of rubber components composed of (i) 70~95pts. of a solid rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, and styrene-butadiene copolymer rubber and (ii) 30~5pts. of a liquid diene rubber having functional groups at the molecular terminals or in the molecule, with (B) a masked polyisocyanate and (D) 5~25pts. of a novolac-type phenolic resin and/or a novolac-type modified phenolic resin. The ratio of the isocyanate equivalent in the component (C) to the functional group equivalent in the component (B) is adjusted to 0.5~2.0.

EFFECT: Excellent breaking properties.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—212239

⑬ Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和57年(1982)12月27日
C 08 L 7/00		6516—4 J	
B 60 C 1/00		6948—3 D	発明の数 1
C 08 K 5/29		7342—4 J	審査請求 未請求
C 08 L 9/00		6516—4 J	
#(C 08 L 7/00 61/06)			
(C 08 L 9/00 61/06)			

(全 7 頁)

⑮ タイヤのビードフィラ—用ゴム組成物

⑯ 発明者 影山邦夫

横浜市戸塚区立間町1331

⑰ 特願 昭56—95927

⑰ 発明者 館野紀昭

⑰ 出願 昭56(1981)6月23日

横浜市戸塚区下倉田町1479

⑰ 発明者 水本康博

⑰ 出願人 横浜ゴム株式会社

秦野市下大槻410

東京都港区新橋5丁目36番11号

⑰ 発明者 黒澤雅博

⑰ 代理人 弁理士 小川信一 外2名

平塚市真土2150

明細書

1. 発明の名称

タイヤのビードフィラ—用ゴム組成物

2. 等許請求の範囲

天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ステレン-ブタジエン共重合体ゴムの少なくとも1種の固形ゴムと、分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムと、マスクワドポリイソシアネートと、ノボラツク型フェノール系樹脂および／又はノボラツク型変性フェノール系樹脂とを配合して成り、前記固形ゴムと前記ジエン系液状ゴムとの配合比がゴム分100重量部について70/30～95/5であり、前記ジエン系液状ゴム中の官能基当量に対する前記マスクワドポリイソシアネートのイソシアネート当量の比が0.5～2.0であり、さらに前記ノボラツク型フェノール系樹脂および／又はノボラツク型変性フェノール系樹脂の量がゴム分100重量部に対し5～25重量部であることを特徴とするタイヤのビードフィラ—用ゴ

ム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は未加硫時の剛性が低いが加硫後の動的弾性率が高く、タイヤ成型作業性に優れてい るうえに破断物性に優れたタイヤのビードフィ ラー用ゴム組成物に関する。

従来、ビードフィラ—用ゴム組成物の動的弾性率（以下弾性率という）を増大させるためにゴムにカーボンプラック、硫黄、熱硬化性樹脂等の配合剤を多量に配合している。

たしかに、ゴムにカーボンプラックを多量に配合することで、ゴム組成物の弾性率を高めることは可能であるが、このゴム組成物は加工工程中でのゴムのまとまり、バンパリー-ミキサーの電力負荷の増大、ロール上での巻き付き状態が極めて悪く、実用に供し難いものである。一方、硫黄を多量配合することでゴムの弾性率を高めることができてはいるが、このゴム組成物は高硫黄配合のため押出時に硫黄のブルームが激しく、タイヤの成形作業性を困難にさせた

り、製品の歩留を低下させる等のため好ましくない。そこで、硫黄の多量配合を避け、かつ、カーボンブラックの配合量を实用に供する程度に抑えながらゴムの弹性率を増大させる手段として、ノボラック型フェノール系樹脂やノボラック型変性フェノール系樹脂等の熱硬化性樹脂を配合する例が多くなつてゐる。

しかしながら、上述のような熱硬化性樹脂とカーボンブラックを併用配合したゴム組成物は、混合加工性については混合時の発熱により熱硬化性樹脂が軟化することによつてある程度緩和されるものの室温時の未加硫ゴムの剛性が高く、タイヤの成型作業性が非常に悪いという欠点がある。したがつて、ゴムの本質である自着能力がなくなることと相換つて、押出物の貼り合せ、折り曲げ作業性が著しく損われるものとなる。

これらの欠点を改良するために、プロセスオイルの增量、ソフトカーボンブラックの使用、あるいは分子鎖に官能基を有しない液状ゴムの使用が挙げられ、これによつてピードフィラー

(3)前記ノボラック型フェノール系樹脂および／又はノボラック型変性フェノール系樹脂の量がゴム分100重量部に対し5～25重量部であることを特徴とする。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。本発明において用いる天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ステレンーブタジエン共重合体ゴムは、一般に公知のものであればよい。本発明においては、これらの四形ゴムの少なくとも1種を使用する。

本発明において使用される分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムは、例えば分子末端又は分子内に官能基を有する液状ポリイソブレンゴム、液状ポリブタジエンゴム、液状ステレンーブタジエン共重合体ゴム、液状アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴムである。また、官能基としては例えば水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などである。この液状ゴムは1種又は2種以上用いることができる。

ゴムの押出加工性、タイヤにおける成型作業性は改良されるもののゴムの彈性率あるいは伸びという面では充分でないのが現状である。

本発明はこのような事情にかんがみてなされたもので、加硫後の弾性率、タイヤ成型作業性等の諸性質に優れたタイヤのピードフィラー用ゴム組成物を提供することを目的とする。

このため、本発明のゴム組成物は、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ステレンーブタジエン共重合体ゴムの少なくとも1種の四形ゴムと、分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムとマスクツドポリイソシアネートとノボラック型フェノール系樹脂および／又はノボラック型変性フェノール系樹脂とを配合して成つていて、(1)前記四形ゴムと前記ジエン系液状ゴムとの配合比がゴム分100重量部について70/30～95/5であり、(2)前記ジエン系液状ゴム中の官能基当量に対する前記マスクツドポリイソシアネートのイソシアネート当量の比が0.5～2.0であり、さらに

この分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムの巻延長剤あるいは架橋剤として本発明においてはマスクツドポリイソシアネートを使用する。これは同一分子内に2個以上のイソシアネート基を有し、そのイソシアネート基を一時的に不活性にして得られる化合物である。すなわち、ポリイソシアネートは反応性に富むために取扱上かえつて不便なことがあり、このような場合においてイソシアネート基を一時的に保護しておき、必要に応じて再生させ、反応に利用すると有効である。このようにポリイソシアネートをマスクする物質、すなわちマスキング剤としては、例えばフェノール、アルコール、オキシム、ラクタム、有機酸エステル、アミン、アミド、イミド、活性メチレン化合物、酸性無機酸ナトリウム、シアノ化水素、ホウ酸などが挙げられる。また、ポリイソシアネートは、例えばテトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、1,3-および1,4-キシリレンジイ

ソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、 α, α' -ジイソシアネート-1,2-ジメチルシクロヘキサン、1-メチルシクロヘキサン-2,4-および2,6-ジイソシアネート、1,3-および1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソフォロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート、5-クロロ-2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、メタおよびパラフェニレンジイソシアネート、1,4-、1,5-、2,6-および2,7-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルボリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートである。

クッドポリイソシアネートと、前記熱硬化性樹脂とを配合して成るものである。この配合に際しては、前記固形ゴムと前記ジエン系液状ゴムとの配合比がゴム分100重量部について70/30～95/5であり、前記ジエン系液状ゴム中の官能基当量に対する前記マスクッドポリイソシアネートのイソシアネート当量の比が0.5～2.0であり、さらに前記熱硬化性樹脂の量がゴム分100重量部に対し5～25重量部となるように夫々の成分を配合しなければならない。この範囲外において配合した場合には目的とするゴム組成物を得ることができないので留意すべきである。

なお、本発明は未加硫時には液状ゴムの特性を生かし、ムーニー粘度あるいはグリーン強度を低下させ、加硫時には架橋構造となり得る分子鎖の末端あるいは分子鎖内に官能基を有する液状ゴムと、その鎖延長剤あるいは架橋剤を使用すれば、ノボラツク型フェノール樹脂等を多量配合したゴム組成物であつても、未加硫時に

また、本発明においては熱硬化性樹脂としてノボラツク型フェノール系樹脂および/又はノボラツク型変性フェノール系樹脂を使用する。ノボラツク型フェノール系樹脂としては、ノボラツク型フェノール樹脂、ノボラツク型クレゾール樹脂、ノボラツク型レゾルシン樹脂などであり、一方、ノボラツク型変性フェノール系樹脂としてはロジンオイル、トルオイル、カシュー油、リノール酸、オレイン酸、リノlein酸等のオイルで変性したノボラツク型フェノール系樹脂、またはキシレン、メチチレン等の芳香族炭化水素で変性したノボラツク型フェノール系樹脂およびニトリルゴム等のゴムで変性したノボラツク型フェノール系樹脂などを用いるのが物性上好ましい。なお、ノボラツク型フェノール系樹脂とノボラツク型変性フェノール系樹脂は単独でも2種以上の混合物としても使用できる。

本発明のゴム組成物は前記固形ゴムの少なくとも1種と前記ジエン系液状ゴムと、前記マス

は充分柔軟くなり、加工性が改良され、しかも、加硫すると樹脂の硬化だけでなく液状ゴムの有する官能基とイソシアネート基の反応が効果的に起り、弾性率の増大と伸びの増大がみられるという観察研究の結果の知見に基きなされたものである。

上記のようにして成るゴム組成物には、必要に応じて、熱硬化性樹脂の硬化剤、カーボンブラック、硫黄、加硫助剤、老化防止剤、プロセスオイル、粘着付与剤等をゴム組成物の弾性率、破断伸度、グリーン強度を損わない範囲で配合することができる。

以下に実施例を例示して本発明を具体的に説明するが、実施例における配合成分の割合は重量部を意味する。

実施例

下記の第1表、第2表に示される配合内容で各成分を混合した。この混合はB型パンパリー・ミキサー(容量1.7ℓ)で通常どおり混練を実施することにより行ない、得られた各種ゴム組

成物を160°Cで20分間プレス加硫して厚さ2mmの加硫ゴムシートを作成した。

このゴムシートを用いて、動的弾性率については、岩本製作所製引張り型粘弹性スペクトラメーターで長さ20mm、幅5mmの短冊状のサンプルに初期歪み5%伸張させた状態で、周波数20Hz、動歪み2%、室温の条件下で測定した。未加硫ゴムの剛性の指標としては厚さ2mmの未加硫ゴムシートをJIS 1号ダンベルに打ち抜いて引張試験を行ない、室温時の25%引張応力を測定したものである。

なお、タイヤ性能を著しく改善するには、ビードフィラーゴム組成物の上記条件下での動的弾性率として500kg/cm²以上であること、伸びが150%以上であること、タイヤの成型作業性を改善するには未加硫ゴムの25%引張応力が15kg/cm²以下であることが必要であり、本発明のゴム組成物はこれらの特性を下記のように満足するものである。

第1表

(配合内容) phr	比 較 例					実 施 例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
天 然 ゴ ム	100	90	90	80	75	90	95	80	60	60	50
ステレン-ブタジエン共重合ゴム	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
ポリブタジエンゴム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
ポリイソブレンゴム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
官能基を有しない液状ポリブタジエンゴム	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1) 水酸基末端液状ポリブタジエンゴム	-	-	10	20	25	10	5	20	10	10	10
カーボンブラック HAF	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
亜 鉛 葉	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ス テ ア リ ン 酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老 化 防 止 剤 ■ 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オ イ ル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ノボラツク型変性クリゾール樹脂	15	15	15	3	30	15	15	15	15	15	8
イ オ ラ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加 硫 促進 剤 ■ 2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.5	1.5	1.5	0.3	0.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8
2) マスクドポリイソシアネート	-	-	-	7.2	5.4	3.6	1.8	7.2	3.6	3.6	3.6
動的弾性率 (kg/cm ²)	520	460	480	360	930	620	550	660	605	590	520
伸 び (%)	170	115	130	140	100	185	160	210	180	175	190
未加硫ゴムの25%引張応力 (kg/cm ²)	16.0	6.5	7.0	5.0	20.5	7.5	9.0	5.0	5.5	6.0	4.5

1) 水酸基当量 1167。 2) フェノールによりマスクしたMDI, NCO 当量 420。

* 1) 2,2,4 トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物。 * 2) N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド。

第 2 表

(配合内容)	phr	比 例			実 適 例					
		1	3	6	1	7	8	9	10	11
天 然 ゴ ム	100	90	90	90	90	90	80	92	90	90
1) 水酸基末端液状ポリブタジエンゴム	-	10	10	10	-	-	-	-	-	10
3) 水酸基末端液状ポリイソブレンゴム	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
4) 水酸基末端分子内エポキシ化液状ポリブタジエンゴム	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
5) カルボキシ基末端液状ポリブタジエンゴム	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
6) エポキシ基末端液状ポリブタジエンゴム	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-
カーボンブラック HAF	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
亜 鉛 萃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ス テ ア リ ン 酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老 化 防 止 剤 *1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オ イ ル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ノボラック型変性クリゾール樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
イ オ ル	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加 工 促 進 剂 *2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
2) マスクドポリイソシアネート	-	-	8.0	3.6	4.2	3.0	4.2	2.4	-	-
7) *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4
動的弾性率 (kg/cm ²)	520	480	700	620	705	760	690	580	635	
伸 び (%)	170	130	90	185	180	165	170	155	205	
未加硫ゴムの 2.5 % 引張応力 (kg/cm ²)	16.0	7.0	8.0	7.5	9.0	10.0	6.0	9.0	7.0	

1), 2) は第 1 表に同じ。 3) 水酸基当量 1900。 4) 水酸基当量 1400。 5) カルボキシル基当量 2000。 6) エポキシ基当量 1400。 7) アルコールによりマスクした TDI, NCO 当量 160。 *1, *2 は第 1 表に同じ。

第 1 表について :

通常、ゴムの高弾性率化のため、ゴム工業ではノボラック型フェノール樹脂等を使用するが、タイヤの耐久の一つであるピードフライヤゴムとしてはそれを多量配合する必要がある。

しかしながら、これらの樹脂を多量に配合するとゴムとの相溶性が悪くなり、さらに樹脂の分子間の凝集力が大きいために未加硫状態のゴムの剛さ、すなわち、2.5 % 引張応力が通常のゴム組成物と比べて著しく大きくなる(比較例 -1)。

未加硫ゴムの 2.5 % 引張応力が大きいゴム組成物は、加工という面で不利となる。すなわち、押出時のチューバーあるいはロールの負荷が大きくなり、押出機の口金損傷、ロールキャップの破損という事故が度々起こるばかりでなく、タイヤの成型時の作業スピードが劣り、生産性が悪くなり、さらには、硫黄等のブルームによる製品不良が起つてくる。

そこで、未加硫ゴムの 2.5 % 引張応力を小さく

するために液状ゴムの使用が考えられるが、分子鎖に官能基を有しない液状ゴムあるいは官能基を有しても鎖延長剤あるいは架橋剤を配合していないゴム組成物においては未加硫ゴムの 2.5 % 引張応力は小さくなるにもかかわらず、液状ゴム分子 1 個あたり 2 本の末端自由鎖を残すことになるため、ゴム弾性に寄与せず、加硫物をもろくし、破断伸びを低下させる(比較例 -2, 3)。

実施例 1 ~ 3 に示したように、分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリブタジエンゴムの配合量を 5, 10, 20 重量部と増大してゆくと、未加硫ゴムの 2.5 % 引張応力の低下はもちろんのこと、弾性率も向上し、伸びも増大してゆく。これは、鎖延長剤あるいは架橋剤を用いてフェノールによつてマスクしたポリイソシアネートによつて液状ゴム分子が主鎖延長され、架橋されて、末端自由鎖がなくなり、ゴム網目をつくるために弾性率を高め、伸びを増大させる結果となるからである。

液状ゴムの配合量が5重量部以下であると、未加硫ゴムの25%引張応力の面で好ましくなく、30重量部以上になると押出物等を數日放置するとブリードする傾向があるためタイヤの品質上好ましくない。

ノボラック型エノール樹脂および/またはノボラック型変性エノール樹脂の配合量は5重量部以下であると弹性率の向上に寄与しなくなる(比較例-4)。

また、25重量部以上になると弹性率は著しく向上するものの、その反作用として例えば上記の液状ゴムを上限値に近い配合量で混合しても未加硫ゴムの25%引張応力が大きくなり、使用に耐えなくなる(比較例-5)。

実施例-4～6は、圆形ゴムとして天然ゴムにスチレン-1タジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴムをブレンドし、液状ゴムとしては水酸基末端液状ポリブタジエンゴムを使用した場合であるが、いずれも、弹性率、伸び、未加硫ゴムの25%引張応力を満

足するものである。

第2表について:

実施例-7～10は、液状ゴムとして水酸基末端液状ポリイソブレンゴム、水酸基末端分子内エポキシ化液状ポリブタジエンゴム、カルボキシル基末端液状ポリブタジエンゴム、エポキシ基末端液状ポリブタジエンゴムを配合した場合であり、マスクドポリイソシアネートの配合量は液状ゴム成分中の官能基当量に対するイソシアネート基当量の比が1.0である。

弹性率の増大のものとともに顯著な液状ゴムは、水酸基末端でかつエポキシ化されたポリブタジエンゴムの場合である。これは、エポキシによる剛性が大であるためである。

実施例-11の鎖延長剤あるいは架橋剤は、マスク剤がアルコールの場合のポリイソシアネートであり、本発明の範囲内の当量比であれば同様な効果を示す。

比較例-6は、マスクドポリイソシアネートを本発明の範囲の当量比以上に配合した場合

であり、弹性率、未加硫ゴムの25%引張応力を満足するものの、伸びを著しく低減する。

つぎに本発明のゴム組成物を、図面に示されるように、タイヤ(タイヤサイズ185 SR14)のビードフライヤー4に用い、操縦安定性の指標の一つであるコーナリングパワーの測定と室内でのビード部耐久試験を実施した。

この結果を下記第3表に示す。なお、図中、1はカーカスの折返し部先端を、2はタイヤのサイドウォール部を、3はカーカスを、5はビードワイヤーを、6はベルト層を、Rはリムを、R'はリムフランジを夫々表わす。

第3表

タイヤ記号	A	B
ビードフライヤーに使用したサンプル	比較例3	実施例1
コーナリングパワー	100	135
ビード部耐久試験 (室内)	3600 Km	5000 Km 完走

試験条件

コーナリングパワー: 内圧 2.2 kg/cm²

速度 10 Km/hr

荷重 400 kg

ビード部耐久試験: 内圧 2.2 kg/cm²

速度 81 Km/hr

荷重 実車の100%荷重から

開始し、15%/4時間

ステップアップし、最終的に310%荷重とする。

上記第3表において、コーナリングパワーは記号Aのタイヤを基準(100%)にその向上率をパーセンテージで記した(数値の大きいものが操縦安定性に優れる)。また、ビード部の耐久試験は、ビード部が破壊するまでの走行距離で記したが、5,000 Kmを越えたものは合格とした。これらの結果より、本発明のゴム組成物をビードフライヤーとして使用したタイヤBが操縦安定性、耐久性ともに優れていることがわかる。

上述したことから明らかのように、本発明の

タイヤのビードフィラー用ゴム組成物は、加硫後は超硬質でありながら破断物性にも優れ、かつ、未加硫時の剛性が低いのでタイヤの成型作業性を著しく改善していることからタイヤの成型生産性の向上に寄与することは言うまでもなく、タイヤの運動特性の改良やタイヤの軽量化にあたつてすこぶる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

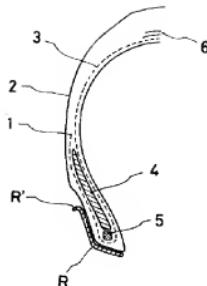
図はタイヤの部分横断面図である。

1 … カーカスの折返し部先端、2 … タイヤのサイドウォール部、3 … カーカス、4 … ビードフィラー、5 … ビードワイヤー、6 … ベルト層、R … リム、R' … リムフランジ。

代理人 弁理士 小川信一

弁理士 野口賢照

弁理士 斎下和彦



PTO 08-7996

CC=JP
DATE=19821227
KIND=A
PN=57212239

RUBBER COMPOSITION FOR BEAD FILLER OF TIRE
[TAIYA-NO BIIDO HUIRAA-YO SOSEIBUTSU]

YASUHIRO MIZUMOTO, ET AL.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. SEPTEMBER 2008
TRANSLATED BY: SCHREIBER TRANSLATION, INC.

PUBLICATION COUNTRY (10) : JP

DOCUMENT NUMBER (11) : 57212239

DOCUMENT KIND (12) : A

PUBLICATION DATE (43) : 19821227

APPLICATION NUMBER (21) : 56-95927

APPLICATION DATE (22) : 19810623

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : C 08 L 7/00 ; B 60 C
1/00 ; C 08 K 5/29 ; C
08 L 9/00 ; // (C 08L
7/00 ; 61/06 ; (C 08 L
9/00 ; 61/06

PRIORITY COUNTRY (33) : JP

PRIORITY NUMBER (31) : NA

PRIORITY DATE (32) : NA

INVENTORS (72) : MIZUMOTO, YASUHIRO;
KUROSAWA, MASAHIRO;
KAGEYAMA, KUNIO;
TATENO, NORIAKI

APPLICANT(S) (71) : YOKOHAMA RUBBER CO.
LTD.

DESIGNATED CONTRACTING STATES (81) : NA

TITLE (54) : RUBBER COMPOSITION
FOR BEAD FILLER OF
TIRE

FOREIGN TITLE [54A] : TAIYA-NO BIIDO HUIRAA-
YO SOSEIBUTSU

Specification

1. Title of Invention

Rubber Composition for Bead Filler of Tire

2. Claims

A rubber composition for bead tire filler characterized as made by compounding at least one type of solid rubber such as natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber, a diene group liquid rubber having a functional group on the molecule terminal or inside the molecule, masked polyisocyanate and a novolac-type phenol group resin and / or a novolac-type modified phenol group resin; wherein the compounding ratio of the abovementioned solid rubber and the abovementioned diene group liquid rubber is 70/30 to 95/5 relative to 100 wt parts of the rubber portion; the ratio of the equivalent of the isocyanate in the abovementioned masked polyisocyanate relative to the equivalent of the functional group in the abovementioned diene group liquid rubber is 0.5 to 2.0; further, the amount of the abovementioned novolac-type phenol group resin and / or the novolac-type modified phenol group resin is 5 to 25 wt parts relative to 100 wt parts of the rubber

portion.

3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a rubber composition for bead filler for tire wherein the rigidity when not vulcanized is low, however, the dynamic modulus of elasticity following vulcanization is high and it has outstanding breaking properties since it has outstanding tire molding operability.

In the prior art, large quantities of carbon black, sulfur, heat-curing resins and other compounding agents were compounded with rubber to increase the dynamic modulus of elasticity (hereinafter referred to as "modulus of elasticity") of the rubber composition of the bead filler.

To be sure, it was possible to increase the modulus of elasticity of a rubber composition by compounding carbon black with rubber. However, this rubber composition consisted of a coherent piece of rubber in the processing process, the load of the electric charge of the Bambaray mixer was great, the winding state on the roll was extremely poor and it was difficult to use it in actual practice. Meanwhile, although the modulus of elasticity of the rubber was increased by compounding large amounts of sulfur, the sulfur bloom in this rubber composition was

severe during extrusion due to the high compounding of the sulfur, the molding operability of the tire was made all the more difficult and the product yield was reduced, making it unacceptable. Thus, there are many examples of compounding novolac-type resins and novolac-type modified phenol group resins and other heat-curing resins as a means of avoiding compounding large quantities of sulfur, increasing the modulus of elasticity while inhibiting the amount of carbon black compounded to that actually needed.

Nevertheless, the rubber composition in which both the abovementioned type of heat-curing resin and the carbon black were compounded was defective in that although melting of heat-curing resins caused by heat generated during mixing as it related to the mixing and processing characteristics was alleviated to a certain extent, the rigidity of the unvulcanized rubber at room temperature was high and the molding operability of the tire was extremely poor. As a result, combined with the fact that the self-adhesive capabilities inherent to rubber disappeared, the extruded products which had been pasted together and the folding operability were conspicuously damaged.

Increasing the amount of the processing oil, using soft carbon black or using liquid rubber with no functional

groups on the molecular chain are cited as ways of improving these defects. As a result, the extrusion processing characteristics of the bead filler rubber and the molding operability in the tire are improved. However, these are still not sufficient for the modulus of elasticity and the elongation of the tire.

Taking note of this situation, the present invention is made by compounding at least one type of solid rubber such as natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber and styrene-butadiene rubber copolymers, diene group liquid rubber having a functional group on the molecular terminal or inside the molecule and masked polyisocyanate and a novolac-type phenol group resin and / or a novolac-type modified phenol group resin, wherein (1) the compounding ratio of the abovementioned solid rubber and the abovementioned diene group liquid rubber is 70/30 to 95/5 per 100 wt parts of rubber; and (2) the ratio of the equivalent of the isocyanate in the abovementioned masked polyisocyanate relative to the functional group equivalent in the abovementioned diene group liquid rubber is 0.5 to 2.0. In addition, (3) the amount of the abovementioned novolac-type phenol group resin and / or novolac-type modified phenol group resin is 5 to 25 wt parts relative to 100 wt parts of the rubber portion.

Next, we shall describe the configuration of the present invention in greater detail.

The natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber used in the present invention should be that which is generally used. At least one type of these solid rubbers should be used in the present invention.

The diene group liquid rubber having a functional group on the terminal of the molecule or in the molecule used in the present invention may be liquid polyisoprene rubber having a functional group on the terminal of the molecule or in the molecule, liquid polybutadiene rubber, liquid styrene-butadiene copolymer rubber or liquid acrylonitrile-butadiene copolymer rubber. In addition, a hydroxyl group, carboxyl group, epoxy group and the like may be used as the functional group. One, two or more types of liquid rubber may be used.

Masked polyisocyanate may be used in the present invention as a chain extender or bridging agent for the diene group liquid rubber having a functional group on the terminal of the molecule or inside the molecule. This has at least two isocyanate groups in the same molecule and is a compound obtained by temporarily inactivating the

isocyanate group. This means that the polyisocyanate is rather inconvenient to handle as it has a rich reactivity. In this case, the isocyanate group is protected temporarily, is regenerated if necessary and is effective when used for a reaction. Thus, phenols, alcohols, oximes, lactam, organic acid esters, amines, amides, imides, activated methylene compounds, acidic sodium sulfites, hydrogen cyanide, boric acid and the like are suitable as substances used to mask the polyisocyanate, in other words, they are suitable as masking agents. In addition, the polyisocyanate used may be tetramethylene-1,4-diisocyanate, hexamethylene-1,6-diisocyanate, 1,3-and 1,4-xylene

/3

diisocyanate and other aliphatic polyisocyanates, ω,ω' -diisocyanate-1,2-dimethyl cyclohexane, 1-methyl cyclohexane-2,4-and 2,6-diisocyanate, 1,3-and 1,4-cyclohexyl isocyanate, methylene bis (4-cyclohexyl isocyanate), isoforon diisocyanate and other alicyclic polyisocyanates, 2,4-and 2,6-trilene diisocyanate, 5-chlor-2,4-trilene diisocyanate, diphenyl-4,4'-diisocyanate, meta- and paraphenylene diisocyanate, 1,4-, 1,5-, 2,6-and 2,7-naphthalene diisocyanate, diphenyl methane-4,4'-diisocyanate, diphenyl dimethyl methane-4,4'-diisocyanate, diphenyl ether-4,4'-

diisocyanate, 3,3'-dimethyl diphenyl-4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenyl polyisocyanate and other aromatic polyisocyanates.

In addition, the heat curing resin in the present invention may be a novolac-type phenyl group resin and / or a novolac-type modified phenyl group resin. Examples of the novolac-type phenol group resin are novolac-type phenol resins, novolac-type cresole resins, novolac-type resorcin resins and the like. Meanwhile, the following may be used as the novolac-type modified phenol group resin: rosin oil, tole oil, cashew oil, linolic acid, oleic acid, linoleic acid and other novolac-type phenol group resins modified by oil, or xylene, mesithylene and other novolac-type phenol group resins modified with aromatic hydrogen carbide and novolac-type phenol group resins modified with nitrile rubber and other types of rubber should be used due to their physical properties. Furthermore, novolac-type phenol group resins and novolac-type modified phenol group resins may be used singly or in mixtures of two or more kinds.

The rubber composition in the present invention is made by compounding at least one type of the abovementioned solid rubbers as well as the abovementioned diene group liquid rubbers, the abovementioned masked polyisocyanate and the abovementioned heat curing resins. When the

compounding is carried out, the compounding ratio of the abovementioned solid rubber and the abovementioned diene group liquid rubber is 70/30 to 95/5 for 100 wt parts of the rubber portion. The ratio of the equivalent of the isocyanate in the abovementioned masked polyisocyanate relative to the equivalent of the functional group in the abovementioned diene group liquid rubber is 0.5 to 2.0. In addition, the amount of the abovementioned heat curing resin must compound the respective constituents so that it is 5 to 25 wt parts relative to 100 wt parts of the rubber portion. Due caution is required as when compounding is carried out outside this range, the desired rubber composition cannot be obtained.

Furthermore, the present invention brings out to the fullest extent the characteristics of liquid rubber when not vulcanized, the Mooney viscosity or the Green strength is lowered. When it is vulcanized and when liquid rubber having a functional group on the terminal of the molecule or inside the molecule which is the bridging structure and when a chain extender or bridging agent is used, it is sufficiently soft when not vulcanized even if it is a rubber composition in which large amounts of novolac-type phenol resin and the like are compounded. Based on the findings of the results of a great deal of hard work and

research, it was found that the processing characteristics are improved and when it is vulcanized, not only is the resin cured but the reaction between the functional group which has liquid rubber and the isocyanate group took place effectively and an increase in both the modulus of elasticity and the elongation was seen.

A curing agent for heat curing resins, carbon black, sulfur, a vulcanizing agent, an antioxidant, a process oil and a tackifier and the like can be compounded in the rubber composition made as indicated above as long as the elasticity, breaking ductility and Green strength of the rubber composition are not adversely affected.

Next, we shall provide a detailed explanation of the present invention using practical embodiments of it. However, it should by no means be construed that the present invention is restricted to these embodiments.

Practical Embodiments

We mixed each of the constituents in the compounding contents indicated in Table 1 and Table 2 as follows. We mixed them by kneading in the regular manner using a model B Bambaray mixer (1.7 liter capacity), press-vulcanized each

/4

type of rubber composition obtained for 20 minutes at 160°C

and produced vulcanized rubber sheets which were 2 mm thick.

We used a tensile-type visco-elasticity spectrometer (manufactured by Iwamoto Seisakusho Ltd.) to measure the dynamic modulus of elasticity of the rubber sheets when stretched at an initial distortion of 5 % on a paper strip-like sample which was 20 mm long and 5 m wide under the following conditions: frequency of 20 Hz, dynamic distortion of 2 % and room temperature. We carried out a tensile test by punching out unvulcanized rubber sheets which were 2 mm thick on a JIS No. 1 dumbbell as an index of rigidity for the unvulcanized rubber and measured the 25 % tensile stress at room temperature.

Furthermore, in order to noticeably improve the tire performance, the dynamic modulus of elasticity under the abovementioned conditions for the bead filler rubber composition must be 500 kg/cm² and above; the elongation must be 150 % and above; and the 25 % tensile stress for the unvulcanized rubber must be 15 kg/cm² and under to improve the molding operability of the tires. The rubber composition in the present invention must satisfy these properties as indicated below.

Table 1

(配合内容) phr	比較						実験					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
炭素黒	190	90	90	80	70	90	95	80	60	60	30	—
ステレンーブルタジエン共重合体ゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブリヂマーテンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
ポリイソブレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18
官能基を有しない液状ポリブリヂエンゴム	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1)木脂系木脂樹脂ゴムラジエンゴム	—	—	10	20	25	10	5	20	10	10	10	—
カーボンブレード HAF	70	70	10	70	20	70	70	70	70	70	70	70
炭素黒	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
メタアリル酸	5	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
結化炭素黒 #1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
カーボル	5	5	5	9*	5	5	5	0	0	8	9	—
ノボリタケ原生糸タレスーム糊	15	15	15	3	20	15	15	15	10	10	8	8
イオウ	4	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 #2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンジクシミン	3.0	1.0	1.5	0.5	0.2	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8
2) ヘクタクダラゴリソシメント	—	—	—	7.2	5.4	5.6	1.8	7.2	2.6	3.6	3.6	—
動的弾性率 (kg/cm ²)	326	460	480	360	920	580	580	660	920	920	920	920
※ ()	170	115	130	160	860	185	180	210	180	175	195	—
初期張力の2.5倍引張応力 (kg/cm ²)	26.0	6.5	7.6	5.0	26.4	7.6	8.0	6.0	7.5	6.0	4.5	—

1)水素含有量 11.9% 2)フェノールヒドロキシエチレンNBR 3) NCO 含量 4.2%
 * 1)2.2.4 トリメチル-1,6-ジビドロキシエチレンの過剰量 4)2)N-メタクリロイル-2-エピソキド-1-エチル-2-アゾ-1-スルホフェニルモノマー

[captions:

1: (Contents Compounded) phr;

2: Comparative Embodiment;

3: Practical Embodiment;

4: Natural rubber

Styrene-butadiene copolymer rubber

Polybutadiene rubber

Polyisoprene rubber

Liquid polybutadiene rubber with no functional groups

1) liquid polybutadiene rubber with hydroxyl group

terminal

carbon black HAF

zinc white
stearic acid
antioxidant *1
oil
novolac-type modified cresole resin
sulfur
vulcanizing agent *2
hexamethylene tetramine
2) masked polyisocyanate
5) dynamic modulus of elasticity (kg/cm²)
elongation (%)
25 % tensile stress for unvulcanized rubber (kg/cm²)

1) hydroxyl group equivalent: 1167. 2) MDI masked with phenol, NCO equivalent 420.
*1)polymer of 2,2,4 trimethyl-1,2-dihydroxynoline.
*2) N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfene amide

/5

Table 2

(配合内容)	phr	比較例			実験例					
		2	3	5	1	2	3	8	9	10
天然ゴム	100	90	90	90	90	90	90	80	82	90
1) 水溶基半液状ゴリゴリタジンゴム	-	10	10	10	-	-	-	-	-	16
2) 水溶基半液状ゴリゴリブレンゴム	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
4) 水溶基半液状ゴリゴリタジンゴム	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
5) カルボキシル基水溶性ゴリゴリタジンゴム	-	-	-	-	-	-	26	-	-	-
6) エポキシ基水溶性ゴリゴリタジンゴム	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-
カーボンブラック HAF	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
炭酸素	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エチアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 *1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ゴムイム	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
メラクタ因式伸長レザーブル剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
イヌクウ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 *2	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2) マスクツリゴリタジンアート	-	-	8.0	3.6	4.2	3.0	4.7	2.4	-	-
7)	*	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4
動的剛性率 (kg/cm ²)	250	400	200	600	105	700	500	580	635	700
伸び (%)	170	130	95	185	180	165	170	155	205	205
未加硫ゴムの25%引張り力 (kg/cm ²)	16.0	7.0	8.6	7.6	9.0	19.0	9.0	9.6	7.0	7.0

1), 2) は第 1 表と同じ。3) 水溶基半液状ゴム、4) 水溶基半液状ゴリゴリタジンゴム、5) カルボキシル基半液状ゴリゴリタジンゴム、6) エポキシ基半液状ゴム
 1400、7) アルコールによるマスクした TDI、NCO 含量 160 g *1、*2 は第 1 表と同じ。

[captions:

1: (Details of Contents) phr

2: Comparative Embodiment

3: Practical Embodiment

4: Natural Rubbers

1) liquid polybutadiene rubber with hydroxyl group

terminal

3) liquid polyisoprene rubber with hydroxyl group

terminal

4) epoxidated liquid polybutadiene rubber on hydroxyl

group terminal and inside molecule

- 5) liquid polybutadiene rubber with carboxyl terminal
 - 6) liquid polybutadiene rubber with epoxy group terminal
carbon black HAF
 - white zinc
 - stearic acid
 - antioxidant *1
 - oil
 - novolac-type modified cresole resin
 - sulfur
 - vulcanization promoter *2
 - hexamethylene tetramine
 - 2) masked polyisocyanate
 - 7) masked polyisocyanate
- 5) Dynamic modulus of elasticity (kg/cm²)
elongation (%)
25 % tensile stress of unvulcanized rubber (kg/cm²)

1), 2) are the same as in Table 1. 3) hydroxyl group equivalent 1000. 4) hydroxyl group equivalent 1400. 5) carboxyl group equivalent 2000. 6) epoxy group equivalent 1400. 7) TDI, NCO equivalent 160 masked by alcohol.

*1, *2 are the same as in Table 1.

Table 1:

Novolac-type phenol resin and the like are typically used in the rubber industry to provide rubber with a high modulus of elasticity. However, large quantities of this must be compounded as a bead filler rubber which is one part of the tire.

Nevertheless, when large amounts of these resins are compounded, their compatibility with the rubber deteriorates. In addition, since there is a great cohesive force between the molecules, the rigidity of the rubber in its unvulcanized state, that is, the 25 % tensile stress, is significantly greater than in the usual rubber composition (Comparative Embodiment 1).

Rubber compositions containing unvulcanized rubber having great 25 % tensile stress are unsuitable from the vantage point of processing. This means that the "tuber" [as transliterated] or roll charge during extrusion increases. Not only is there frequent damage to the base of the extruder as well as breakage of the roll cap, but the operating speed when the tire is molded is inferior, the productivity deteriorates and product defects occur due to sulfur blooms and the like.

Therefore, consideration has been given to use of liquid rubber to reduce the 25 % tensile stress of the

unvulcanized rubber. However, despite the fact that the 25 % tensile stress of unvulcanized rubber declines in liquid rubber having a functional group on the molecular chain or in a chain extender which even has a functional group or in a rubber composition in which a bridging agent has not been compounded, two terminal free chains per single molecule are left. As a result, the modulus of elasticity of the rubber is not affected, the vulcanized product becomes brittle and the breaking ductility is lowered (Comparative Embodiments 2 and 3).

As indicated in Practical Embodiments 1 through 3, when the amount of liquid polybutadiene rubber having a hydroxy group on the chain terminal of the molecule is increased to 5, 10 and 20 wt parts, needless to say, the 25 % tensile stress of the unvulcanized rubber declines, the modulus of elasticity increases and the elongation increases as well. The molecules of the liquid rubber have a main chain which is extended by polyisocyanate masked by a chain extender or bridging agent, that is, phenol. These are bridged and the terminal free chain disappears. The modulus of elasticity is increased to create meshes and the elongation is increased.

When less than 5 wt parts of the liquid rubber is compounded, it is unsuitable with respect to the 25 % tensile stress of the unvulcanized rubber. When the amount compounded exceeds 30 wt parts and the extruded product and the like are set aside for several days, there is a tendency to bleed so that the quality of the tire is unsuitable.

When less than 5 wt parts of novolac-type phenol resin and / or novolac-type modified phenol resin is compounded, it no longer contributes to increasing the modulus of elasticity (Comparative Embodiment 4).

In addition, when more than 25 wt parts are compounded, the modulus of elasticity improves noticeably. However, the 25 % tensile stress of the unvulcanized rubber increases as a reaction even when the abovementioned liquid rubber is mixed at a compounding amount which is close to the upper limit value and it can no longer withstand use (Comparative Embodiment 5).

Practical Embodiments 4 through 6 indicate styrene-butadiene copolymer rubber, polybutadiene rubber and polyisoprene rubber when they are blended with natural rubber as a solid rubber as well as use of hydroxyl group terminal liquid polybutadiene rubber as a liquid rubber.

However, in any case, the modulus of elasticity, elongation and 25 % tensile stress of the unvulcanized rubber are satisfied.

Table 2:

Practical Embodiments 7 through 10 indicate compounding of hydroxyl group terminal liquid polyisoprene rubber, epoxidized liquid polybutadiene rubber inside a hydroxyl group terminal molecule, carboxyl group terminal liquid polybutadiene rubber and epoxy group terminal liquid polybutadiene rubber as a liquid rubber. The amount of masked polyisocyanate compounded should be such that the ratio of the equivalent of the isocyanate group relative to the equivalent of the functional group in the liquid rubber constituent is 1.0.

Polybutadiene rubber having a hydroxyl group terminal and which has been epoxidated is the liquid rubber with the most outstanding increase in the modulus of elasticity. This is because of the great rigidity due to the epoxy.

The chain extender or bridging agent in Practical Embodiment 11 is polyisocyanate when the masking agent is alcohol. It has the same effect as long as the equivalent ratio is within the parameters of the present invention.

In Comparative Embodiment 6, masked polyisocyanate is compounded above the equivalent ratio of the parameters of

the present invention. Although it satisfies the modulus of elasticity and the 25 % tensile stress of the unvulcanized rubber, the elongation is significantly reduced.

Next, we measured the cornering power which is one of the indices of maneuvering stability and carried out bead part durability tests indoors using the rubber composition in the present invention as a bead filler 4 for a tire (tire size of 185 SR14), as indicated in the figure.

Results are indicated in Table 3 as follows. Furthermore, in the figure, 1 is the front tip of the folding part of the carcass; 2 is the sidewall part of the tire; 3 is the carcass; 5 is the bead wire. 6 is the belt layer; R is the rim; and R' is the rim flange.

Table 3

Tire Notation	A	B
Sample No. used in bead filler	Comparative Embodiment 3	Practical Embodiment 1
Corning power	100	135
Bead part durability test (indoors)	3600 Km	5000 Km completed

Test Conditions

Cornering power: internal pressure 2.2 kg/cm²

Speed: 10 Km/hr

Load 400 kg

Bead part durability test:

Internal pressure 2.2 kg/cm²

Speed 81 Km/hr

Load starts at 100 % load of actual
vehicle, stepped up at 15 % /4
hours, final load of 310 %.

In Table 3 above, cornering power indicates the rate of improvement indicated as a percentage based on notation A (100 %) (those with large numbers have outstanding maneuvering stability). In addition, the bead part durability test indicates the distance traveled up to the time the bead part breaks. However, those which exceed 5,000 Km are considered to have passed the test. Based on these results, it was found that tire B which used the rubber composition in the present invention as a bead filler had both outstanding maneuvering stability and durability.

As can be seen from the above, the rubber composition

/7

used for the bead filler for tires in the present invention was ultra-hard after vulcanization while having outstanding breaking properties. When the tire was not vulcanized, the rigidity was low so that the molding operability of the tire was significantly improved. Needless to say, as a result, it contributed to improving the molding productivity of the tire and was effective in improving the moving characteristics of the tire and making the tire lighter.

4. Brief Description of Figure

The figure is a partial horizontal sectional view of the tire.

1..front tip of folding part of carcass; 2..sidewall part of tire; 3..carcass; 4..bead filler; 5..bead wire; 6..belt layer; R..rim; R'..rim flange.

Figure

